

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046251 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: C09B (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012554 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2003 (11.11.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 53 804.2 18. November 2002 (18.11.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REISACHER, HansUlrich [DE/DE]; Rietburgstr.11, 67133 Maxdorf (DE); KLOPP, Ingo [DE/DE]; Lindenweg 18, 67256 Weisenheim (DE); HÜFFER, Stephan [DE/DE]; Bauernwiesenstr 21, 67063 Ludwigshafen (DE); KLÜGLEIN, Matthias [DE/DE]; Ellerstadter Strasse 81, 67071 Ludwigshafen (DE).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SOLID PIGMENT PREPARATIONS CONTAINING WATER-SOLUBLE ANIONIC SURFACE-ACTIVE ADDITIVES THAT COMPRISE CARBOXYLATE GROUPS

(54) Bezeichnung: FESTE PIGMENTZUBEREITUNGEN, ENTHALTEND WASSERLÖSLICHE ANIONISCHE CARBOXYLATGRUPPENHALTIGE OBERFLÄCHENAKTIVE ADDITIVE

(57) Abstract: Disclosed are solid pigment preparations containing (A) 60 to 95 per weight of at least one pigment, (B) 5 to 40 percent by weight of at least one water-soluble anionic surface-active additive from the group of the homopolymers and copolymers of ethylenically unsaturated monocarboxylic acids and/or ethylenically unsaturated dicarboxylic acids which can additionally contain monopolymerized vinyl monomers having no acid function, the alkoxylation products of said homopolymers and copolymers, and the salts of said homopolymers and copolymers and the alkoxylation products thereof, and (C) 0 to 20 percent by weight of at least one nonionic surface-active polyether-based additive as essential components. Also disclosed are a method for the production thereof and methods for dyeing macromolecular organic and inorganic materials.

(57) Zusammenfassung: Feste Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile (A) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments, (B) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen anionischen oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, die zusätzlich keine Säurefunktion enthaltende Vinylmonomere einpolymerisiert enthalten können, der Alkoxylierungsprodukte dieser Homo- und Copolymerisate und der Salze dieser Homo- und Copolymerisate und ihrer Alkoxylierungsprodukte und (C) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und Verfahren zu ihrer Herstellung und zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

WO 2004/046251 A2

Feste Pigmentzubereitungen, enthaltend wasserlösliche anionische carboxylatgruppenhaltige oberflächenaktive Additive

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft feste Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile

5

- (A) 60 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments,
- (B) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen anionischen oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, die zusätzlich keine Säurefunktion enthaltende Vinylmonomere einpolymerisiert enthalten können, der Alkoxylierungsprodukte dieser Homo- und Copolymerisate und der Salze dieser Homo- und Copolymerisate und ihrer Alkoxylierungsprodukte und
- (C) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern.

10

- 15 Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pigmentzubereitungen und ihre Verwendung zum Einfärben von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien sowie von Kunststoffen.

20

Zur Pigmentierung von flüssigen Systemen, wie Anstrichmitteln, Lacken, Dispersions- und Druckfarben, werden üblicherweise Pigmentpräparationen eingesetzt, die Wasser, organisches Lösungsmittel oder Mischungen davon enthalten. Neben anionischen, kationischen, nichtionischen oder amphoteren Dispergiernmitteln müssen diesen Pigmentpräparationen in der Regel weitere Hilfsmittel, wie Eintrocknungsverhinderer, Mittel zur Erhöhung der Gefrierbeständigkeit, Verdicker und Antihautmittel, zur Stabilisierung zugesetzt werden.

25

Es bestand Bedarf an neuen Pigmentzubereitungen, die in ihren koloristischen Eigenschaften und der Dispergierbarkeit den flüssigen Präparationen vergleichbar sind, jedoch nicht die genannten Zusätze erfordern und leichter zu handhaben sind. Durch einfaches Trocknen der flüssigen Präparationen können jedoch keine festen Pigmentzubereitungen erhalten werden, die vergleichbare Anwendungseigenschaften aufweisen.

30

Die Einfärbung von Kunststoffen erfordert die vollständige Dispergierung des Pigments im Kunststoff, um maximale Farbstärke und Färbewirkung zu erzielen. Bei den üblicherweise eingesetzten Pulverpigmenten ist für eine solche Dispergierung ein entsprechendes Know-how und ein hoher Eintrag an Scherenergie erforderlich, was kostspielig ist. Wenn der Kunststoffverarbeiter nicht über dieses Know-how sowie die erforderlichen aufwendigen und teuren Dispergiergeräte verfügt, weisen die eingefärbten Kunststoffe oftmals sogenannte Pigmentstippen, d.h. nicht

ausdispergierte Pigmentagglomerate, auf, sie sind schlecht verspinnbar und/oder besitzen hohe Druckfilterwerte. Deshalb wird oftmals auf sogenannte Masterbatches zurückgegriffen. Das sind üblicherweise feste, konzentrierte Pigmentpräparationen in einer schmelzbaren, bei Raumtemperatur festen Kunststoffmatrix, in der das pulverförmige Pigment ausdispergiert und damit feinv verteilt vorliegt, d.h. die zur Dispergierung des Pulverpigments erforderliche Energie wurde bereits bei der Herstellung des Masterbatches aufgebracht.

In der DE-A-39 14 384 werden Pigmentzubereitungen beschrieben, die neben dem feinteiligen Pigment (mindestens 3,9 Gew.-%) basische Pigmentderivate und (maximal 9,5 Gew.-%) Phosphorsäureester von Polyethylenglykolen und von Alkylenoxidaddukten an Oxo- und Fettalkohole enthalten und zur Herstellung von fließfähigen Druckfarben und Stammpasten eingesetzt werden.

In der EP-A-1 103 173 werden u.a. anionisch modifizierte Phenol/Styrol-Polyglykolether als Dispergiermittel für feste Pigmentzubereitungen zur Saatguteinfärbung genannt. Die explizit offenbarten Pigmentzubereitungen enthalten jedoch nur nichtionische Dispergiermittel auf der Basis von Umsetzungsprodukten von hydriertem Ricinusöl mit Ethylenoxid.

Aus der DE-A-100 35 494 sind feste Präparationen von Metallkomplexpigmenten mit eingelager-tem Melamin bekannt. Als mögliche Dispergiermittel werden anionische, kationische, amphotere und nichtionische Dispergiermittel aufgeführt, explizit als Dispergiermittel eingesetzt wird ein sulfatierter ethoxylierter Fettalkohol.

In der DE-A-199 05 269 werden feste Pigmentzubereitungen beschrieben, die Dispergiermittel auf Basis nichtionisch modifizierter Phenol/Styrol-Polyglykolether oder Mischungen von ethoxyliertem Ricinusöl mit untergeordneten Mengen von diesen Ethern oder von Phosphonsäureestern und zusätzlich stets einen Verdicker auf Basis von gegebenenfalls teilhydriertem Polyvinylalkohol oder von anionischen Polyhydroxyverbindungen enthalten und zur Pigmentierung von wasserbasierenden Anwendungsmedien eingesetzt werden.

Die EP-A-256 427 betrifft Pigmentzubereitungen für Kosmetikartikel, die Mischungen von anionischen Dispergiermitteln auf Basis von Alkylglykolethersulfaten und Phosphorsäureestern von gegebenenfalls oxethylierten Fettalkoholen, in denen die Sulfate stets im Überschuß vorliegen, enthalten.

Weiterhin sind in den nicht vorveröffentlichten DE-A-102 27 657 und 102 33 081 feste Pigmentzubereitungen, die anionische oberflächenaktive Additive auf der Basis von Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Schwefelsäure- und/oder Sulfonsäureestern von Polyethern und deren Salzen enthalten, sowie ihre Verwendung zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien sowie Kunststoffen beschrieben.

Schließlich sind aus der EP-A-58 865 Pigmentpräparationen bekannt, die durch Auffällen nicht wasserlöslicher Salze anionischer Polymerer mit mehrwertigen Metallkationen auf die Pigmentteilchen hergestellt werden.

- 5 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, feste Pigmentzubereitungen bereitzustellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und besonders leichte Dispergierbarkeit in Anwendungsmedien verschiedenster Art, auszeichnen.

Demgemäß wurden Pigmentzubereitungen gefunden, welche als wesentliche Bestandteile

- (A) 60 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments,
- 10 (B) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen anionischen oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, die zusätzlich keine Säurefunktion enthaltende Vinylmonomere einpolymerisiert enthalten können, der Alkoxylierungsprodukte dieser Homo- und Copolymerisate und der Salze dieser Homo- und Copolymerisate und ihrer Alkoxylierungsprodukte und
- 15 (C) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern

enthalten.

- Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Pigmentzubereitungen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen
- 20 Teil des Additivs (B) und gegebenenfalls des Additivs (C) enthaltenden Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B) und gegebenenfalls (C), trocknet.

- Weiterhin wurde ein Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentzubereitungen durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.
- 25

Schließlich wurde ein Verfahren zur Einfärbung von Kunststoffen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man diese Pigmentzubereitungen durch Extrudieren, Walzen, Kneten oder Mahlen in die Kunststoffe einarbeitet.

- Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten als wesentliche Bestandteile das Pigment (A) und das wasserlösliche anionische oberflächenaktive Additiv (B) sowie gewünschtenfalls zusätzlich das nichtionische Additiv (C).
- 30

Als Komponente (A) können in den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen organische oder anorganische Pigmente enthalten sein. Selbstverständlich können die Pigmentzubereitungen auch Mischungen verschiedener organischer oder verschiedener anorganischer Pigmente oder Mischungen von organischen und anorganischen Pigmenten enthalten.

- 5 Die Pigmente liegen in feinteiliger Form vor. Die Pigmente haben dementsprechend üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 0,1 bis 5 µm.

Bei den organischen Pigmenten handelt es sich üblicherweise um organische Bunt- und Schwarzpigmente. Anorganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente (Bunt-, Schwarz- und Weißpigmente) sowie Glanzpigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente sein.

Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farbpigmente genannt:

- 15 - Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25;
C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 38, 64 und 67;
C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1,
48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3,
57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 175, 184, 185, 187,
191:1, 208, 210, 245, 247 und 251;
C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154,
168, 181, 183 und 191;
20 C.I. Pigment Violet 32;
- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34, 44 und 72;
C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126,
127, 155, 174, 176, 180 und 188;
- 25 - Disazokondensations-
pigmente: C.I. Pigment Yellow 93, 95 und 128;
C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221, 242 und 262;
C.I. Pigment Brown 23 und 41;
- 30 - Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168;
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199;
C.I. Pigment Violet 31;
- 35

- Anthrapyrimidin-
pigmente: C.I. Pigment Yellow 108;
- 5 - Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Orange 48 und 49;
C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209;
C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- 10 - Diketopyrrolopyrrol-
pigmente: C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und 272;
- 15 - Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
C.I. Pigment Blue 80;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24;
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64;
- 20 - Isoindolinpigmente: C.I. Pigmente Orange 61 und 69;
C.I. Pigment Red 260;
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 25 - Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31;
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Red 257;
30 C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153 und 177;
C.I. Pigment Green 8;
- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43;
C.I. Pigment Red 194;
- 35 - Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32;
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190 und 224;
C.I. Pigment Violet 29;

- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,
15:3, 15:4, 15:6 und 16;
C.I. Pigment Green 7 und 36;
- 5 - Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51;
C.I. Pigment Red 216;
- Pyrazolochinazolon-
pigmente: C.I. Pigment Orange 67;
C.I. Pigment Red 251;
- 10 - Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181;
C.I. Pigment Violet 38;
- 15 - Triarylcarbonium-
pigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;
C.I. Pigment Green 1;
C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169;
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;
- 20 - C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- 25 - C.I. Pigment Brown 22.
- Geeignete anorganische Farbpigmente sind z.B.:
- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid;
30 Zinksulfid, Lithopone;
- Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11),
Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black
27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
- 35 - Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment
Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramariningrün;
Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36; C.I. Pigment Blue 72);

Ultramarinblau; Manganblau;

Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;

5 Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Cersulfid (C.I. Pigment Red 265); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;

10 Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;

15 Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75);

Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitangelb; Spinellphasen (C.I. Pigment Yellow 119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34); Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).

20

Als Beispiele für üblicherweise als Füllstoffe eingesetzte anorganische Pigmente seien transparentes Siliciumdioxid, Quarzmehl, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, natürliche Glimmer, natürliche und gefällte Kreide und Bariumsulfat genannt.

25

Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehrphasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, deren Farbenspiel durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomenen geprägt ist. Als Beispiele seien Aluminiumplättchen und ein- oder mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden beschichtete Aluminium-, Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.

30

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen festen Pigmentzubereitungen wasserlösliche anionische oberflächenaktive Additive aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, die zusätzlich keine Säurefunktion enthaltende Vinylmonomere einpolymerisiert enthalten können, der Alkoxylierungsprodukte dieser Homo- und Copolymerisate und der Salze dieser Homo- und Copolymerisate und ihrer Alkoxylierungsprodukte.

35

Als Beispiele für die carboxylgruppenhaltigen Monomere und die Vinylmonomere seien genannt:

- Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure;
- Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuremonoester, Maleinsäuremonoamide, Umsetzungsprodukte von Maleinsäure mit Diaminen, die zu aminoxidgruppenhaltigen Derivaten oxidiert sein können, und Fumarsäure, wobei Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleinsäuremonoamide bevorzugt sind;
- Vinylaromaten, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol; Ethylen, Propylen, Isobuten, Diisobuten und Butadien; Vinylether, wie Polyethylenglykolmonovinylether; Vinylester linearer oder verzweigter Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat und Vinylpropionat; Alkylester und Arylester ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Lauryl- und Hydroxyethyl(meth)acrylat sowie Phenyl-, Naphthyl- und Benzyl(meth)acrylat; Dialkylester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Diisopropyl-, Dibutyl-, Dipentyl-, Dihexyl-, Di-2-ethylhexyl-, Dinonyl-, Dilauryl- und Di-2-hydroxyethylmaleinat und -fumarat; Vinylpyrrolidon; Acrylnitril und Methacrylnitril, wobei Styrol, Isobuten, Diisobuten, Acrylsäureester und Polyethylenglykolmonovinylether bevorzugt sind.

Als Beispiele für bevorzugte Homopolymerisate dieser Monomere sind insbesondere Polyacrylsäuren zu nennen. Die Copolymerisate der genannten Monomere können aus zwei oder mehreren, insbesondere drei verschiedenen Monomeren aufgebaut sein. Es können statistische Copolymerisate, alternierende Copolymerisate, Blockcopolymerisate und Pfropfcopolymerisate vorliegen. Als bevorzugte Copolymerisate seien Styrol/Acrylsäure-, Acrylsäure/Maleinsäure-, Acrylsäure/Methacrylsäure-, Butadien/Acrylsäure-, Isobuten/Maleinsäure-, Diisobuten/Maleinsäure- und Styrol/Maleinsäure-Copolymerisate, die jeweils als zusätzliche Monomerbestandteile Acrylsäureester und/oder Maleinsäureester enthalten können, genannt.

Vorzugsweise liegen die Carboxylgruppen der nicht alkoxylierten Homo- und Copolymerisate zumindest teilweise in Salzform vor, um Wasserlöslichkeit zu gewährleisten. Geeignet sind beispielsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- und Kaliumsalze, und Ammoniumsalze.

Üblicherweise weisen die nicht alkoxylierten polymeren Additive (B) mittlere Molekulargewichte M_w von 900 bis 250 000 auf. Die für die einzelnen Polymerisate besonders geeigneten Molekulargewichtsbereiche hängen naturgemäß von deren Zusammensetzung ab. Im folgenden werden für verschiedene Polymerisate beispielhaft Molekulargewichtsangaben gemacht: Polyacrylsäuren: M_w von 900 bis 250 000; Styrol/Acrylsäure-Copolymerisate: M_w von 1000 bis 50 000; Acrylsäure/Methacrylsäure-Copolymerisate: M_w von 1000 bis 250 000; Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymerisate: M_w von 2000 bis 70 000.

Neben den carboxylgruppenhaltigen Polymerisaten selbst sind auch deren Alkoxylierungsprodukte als Additive (B) von besonderem Interesse.

Hierunter sind erfindungsgemäß vor allem die teilweise bis (soweit dies möglich ist) vollständig mit Polyetheralkoholen veresterten Polymerisate zu verstehen. In der Regel beträgt der Veresterungsgrad dieser Polymerisate 30 bis 80 mol-%.

Für die Veresterung geeignet sind insbesondere die Polyetheralkohole selbst, vorzugsweise Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, sowie deren einseitig endgruppenverschlossene Derivate, vor allem die entsprechenden Monoether, wie Monoarylether, z.B. Monophenylether, und insbesondere Mono-C₁-C₂₆-alkylether, z.B. mit Fettalkoholen veretherte Ethylen- und Propylenglykole, und die Polyetheramine, die z.B. durch Umwandlung einer terminalen OH-Gruppe der entsprechenden Polyetheralkohole oder durch Polyaddition von Alkylenoxiden an vorzugsweise primäre aliphatische Amine herstellbar sind. Bevorzugt sind dabei Polyethylenglykole, Polyethylenglykolmonoether und Polyetheramine. Die mittleren Molekulargewichte M_n der verwendeten Polyetheralkohole und ihrer Derivate liegen üblicherweise bei 200 bis 10 000.

Durch Steuerung des Verhältnisses von polaren zu unpolaren Gruppen können die oberflächenaktiven Eigenschaften der Additive (B) gezielt eingestellt werden.

Derartige anionische oberflächenaktive Additive (B) sind ebenfalls bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Sokalan® (BASF), Joncryl® (Johnson Polymer), Alcosperse® (ALco), Geron® (Rhodia), Good-Rite® (Goodrich), Neoresin® (Avecia), Orotan® und Morez® (Rohm & Haas), Disperbyk® (Byk) sowie Tegospers® (Goldschmidt) erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können zusätzlich noch nichtionische oberflächenaktive Additive auf der Basis von Polyethern als Komponente (C) enthalten.

Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, bevorzugt C₂-C₄-Alkylenoxiden und phenylsubstituierten C₂-C₄-Alkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden, Polypropylenoxiden und Poly(phenylethylenoxiden), sind vor allem Blockcopolymerisate, insbesondere Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke oder Poly(phenylethylenoxid)- und Polyethylenoxidblöcke aufweisende Polymerisate, und auch statistische Copolymerisate dieser Alkylenoxide geeignet.

Diese Polyalkylenoxide können durch Polyaddition der Alkylenoxide an Startermoleküle, wie an gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Alkohole, Phenol oder Naphthol, das jeweils durch Alkyl, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₄-C₁₂- bzw. C₁-C₄-Alkyl, substituiert sein kann, gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Amine, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren und Carbonsäureamide hergestellt werden. Üblicherweise werden 1 bis 300 mol, bevorzugt 3 bis 150 mol, Alkylenoxid je mol Startermolekül eingesetzt.

Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6 bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome, und können unverzweigt, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sein. Als Beispiele seien Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol (Cetylalkohol), 2-Hexyldecanol, 5 Heptadecanol, Octadecanol (Stearylalkohol), 2-Heptylundecanol, 2-Octyldecanol, 2-Nonyltridecanol, 2-Decyltetradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen dieser Alkohole, wie C₈/C₁₀-, C₁₃/C₁₅- und C₁₆/C₁₈-Alkohole, und Cyclopentanol und Cyclohexanol genannt. Von besonderem Interesse sind die gesättigten und ungesättigten Fettalkohole, die durch Fettsplaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die synthetischen Fettalkohole aus der Oxosynthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen 10 üblicherweise mittlere Molekulargewichte M_n von 200 bis 5000 auf.

Als Beispiele für die obengenannten aromatischen Alkohole seien neben unsubstituiertem Phenol und α- und β-Naphthol Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol, Undecylphenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol genannt.

15 Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten aliphatischen Alkoholen. Besondere Bedeutung haben auch hier die gesättigten und ungesättigten Fettamine, die vorzugsweise 14 bis 20 C-Atome aufweisen. Als aromatische Amine seien beispielsweise Anilin und seine Derivate genannt.

Als aliphatische Carbonsäuren eignen sich insbesondere gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, die bevorzugt 14 bis 20 C-Atome enthalten, und hydrierte, teilhydrierte und unhydrierte 20 Harzsäuren sowie auch mehrwertige Carbonsäuren, z.B. Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure.

Geeignete Carbonsäureamide leiten sich von diesen Carbonsäuren ab.

Neben den Alkylenoxidaddukten an die einwertigen Amine und Alkohole sind die Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.

25 Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel H₂N-(R-NR¹)_n-H (R: C₂-C₆-Alkylen; R¹: Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; n: 1 bis 5) entsprechen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin-1,3, Dipropylentriamin, 3-Amino-1-ethylenaminopropan, Hexamethylendiamin, Dihexamethylentriamin, 1,6-Bis-(3-aminopropylamino)-hexan und N-Methyldipropylentriamin, wobei Hexamethylendiamin und Diethylentriamin besonders bevorzugt sind und Ethylendiamin ganz besonders bevorzugt ist. 30

Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt. Der Gehalt der Blockcopolymersate an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.

Die Blockcopolymerisate auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 40 000, vorzugsweise 1500 bis 30 000, auf.

Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise seien C_2 - C_6 -Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und Pentaerythrit genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylenglykol ganz besonders bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Polypropylenoxidblock auf, gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymerisate an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei 10 bis 90 Gew. %.

Die Blockcopolymerisate auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 20 000, vorzugsweise 1000 bis 15 000, auf.

Derartige Alkylenoxidblockcopolymerisate sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Tetronic® und Pluronic® (BASF) erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten 60 bis 95 Gew.-% der Komponente (A), 5 bis 40 Gew.-% der Komponente (B) und 0 bis 20 Gew.-% der Komponente (C).

Enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen kein nichtionisches Additiv (C), so sind abhängig von der Art des enthaltenen Pigments folgende Zusammensetzungen bevorzugt:

70 bis 90 Gew.-%, insbesondere 70 bis 85 Gew.-%, organisches Pigment (A) und 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, Additiv (B);

60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 60 bis 75 Gew.-%, transparentes Eisenoxidpigment (A) und 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, Additiv (B);

70 bis 95 Gew.-%, insbesondere 75 bis 95 Gew.-%, anorganisches Pigment (A) (ausgenommen transparente Eisenoxidpigmente) und 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, Additiv (B).

Ist ein nichtionisches Additiv (C) enthalten, so liegt die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen vorzugsweise bei 60 bis 85 Gew.-% des Pigments (A), 5 bis 20 Gew.-% des anionischen Additivs (B) und 5 bis 15 Gew.-% des nichtionischen Additivs (C).

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten werden, indem man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (B) und gegebenenfalls des Additivs (C) enthaltenden Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B) und gegebenenfalls (C), trocknet.

Das Pigment (A) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als trockenes Pulver oder in Form eines Preßkuchens eingesetzt werden.

Bei dem eingesetzten Pigment (A) handelt es sich vorzugsweise um ein gefinishtes Produkt, d.h. die Primär Korngröße des Pigments ist bereits auf den für die Anwendung gewünschten Wert eingestellt. Dieser Pigmentfinish empfiehlt sich insbesondere bei organischen Pigmenten, da die bei der Pigmentsynthese anfallende Rohware in der Regel nicht direkt für die Anwendung geeignet ist. Bei anorganischen Pigmenten, z.B. bei Oxid- und Bismutvanadatpigmenten, kann die Einstellung der Primär Korngröße auch bei der Pigmentsynthese erfolgen, so daß die anfallenden Pigmentsuspensionen direkt beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

Da das gefinischte Pigment (A) bei der Trocknung bzw. auf dem Filteraggregat üblicherweise wieder reagglomeriert, wird es in wäßriger Suspension einer Naßzerkleinerung, z.B. einer Mahlung in einer Rührwerkskugelmühle, unterzogen.

Bei der Naßzerkleinerung sollte zumindest ein Teil des in der fertigen Pigmentzubereitung enthaltenen Additivs (B und gegebenenfalls C) anwesend sein, vorzugsweise setzt man die gesamte Menge Additiv (B und gegebenenfalls C) vor der Naßzerkleinerung zu.

In Abhängigkeit von der gewählten Trocknungsart - Sprühgranulierung und Wirbelschichttrocknung, Sprühtrocknung, Trocknung im Schaufeltrockner, Eindampfen und anschließende Zerkleinerung - kann die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen gezielt gesteuert werden.

Bei Sprüh- und Wirbelschichtgranulierung können grobteilige Granulate mit mittleren Korngrößen von 50 bis 5000 µm, insbesondere 100 bis 1000 µm, erhalten werden. Durch Sprühtrocknung werden üblicherweise Granulate mit mittleren Korngrößen < 20 µm erhalten. Feinteilige Zubereitungen können bei der Trocknung im Schaufeltrockner und beim Eindampfen mit anschließender Mahlung erhalten werden. Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen jedoch in Granulatform vor.

Die Sprühgranulierung führt man vorzugsweise in einem Sprühturm mit Einstoffdüse durch. Die Suspension wird hier in Form größerer Tropfen versprüht, wobei das Wasser verdampft. Die Additive schmelzen bei den Trocknungstemperaturen auf und führen so zur Bildung eines weit-

gehend kugelförmigen Granulats mit besonders glatter Oberfläche (BET-Werte von in der Regel $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$).

Die Gaseintrittstemperatur im Sprühturm liegt im allgemeinen bei 180 bis 300°C, bevorzugt bei 150 bis 300°C. Die Gasaustrittstemperatur beträgt in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C.

Die Restfeuchte des erhaltenen Pigmentgranulats liegt bevorzugt bei $< 2 \text{ Gew.-%}$.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich bei der Anwendung in eine flüssige Phase aufweisende Anwendungsmedien durch ihre hervorragenden, den flüssigen Pigmentpräparationen vergleichbaren, koloristischen Eigenschaften, insbesondere ihre Farbstärke und Brillanz, ihren Farbton und ihr Deckvermögen, und vor allem durch ihr Stir-in-Verhalten aus, d.h. sie können mit sehr geringem Energieeintrag durch einfaches Einrühren oder Schütteln in den Anwendungsmedien verteilt werden. Dies gilt insbesondere für die grobteiligen Pigmentgranulate, die die bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen darstellen.

Im Vergleich zu flüssigen Pigmentpräparationen weisen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zudem folgende Vorteile auf: Sie haben einen höheren Pigmentgehalt. Während flüssige Präparationen bei der Lagerung zu Viskositätsänderungen neigen und mit Konservierungsmitteln und Mitteln zur Erhöhung der Gefrier- und/oder Eintrocknungsbeständigkeit versetzt werden müssen, zeigen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sehr gute Lagerstabilität. Sie sind hinsichtlich Verpackung, Lagerung und Transport wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft. Da sie lösungsmittelfrei sind, weisen sie höhere Flexibilität in der Anwendung auf.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Granulatform zeichnen sich durch ausgezeichnete Abriebfestigkeit, geringe Kompaktierungs- bzw. Verklumpungsneigung, gleichmäßige Kornverteilung, gute Schütt-, Riesel- und Dosierfähigkeit sowie Staubfreiheit bei Handling und Applikation aus.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich hervorragend zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien jeglicher Art. Flüssige Anwendungsmedien können dabei auch rein wässrig sein, Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen, enthalten oder nur auf organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, z.B. Methylethylketon, Amiden, z.B. N-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid, Estern, z.B. Essigsäureethyl- und -butylester und Methoxypropylacetat, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Xylol, Mineralöl und Benzin, basieren.

Gewünschtenfalls können die Zubereitungen zunächst in ein mit dem jeweiligen Anwendungsmedium verträgliches Lösungsmittel eingerührt werden, was wiederum mit sehr geringem Energieeintrag möglich ist, und dann in dieses Anwendungsmedium eingetragen werden. So können z.B. Aufschlämmungen von Pigmentzubereitungen in Glykolen oder sonstigen in der Lackindustrie üblichen Lösungsmitteln, wie Methoxypropylacetat, verwendet werden, um auf wäßrige Systeme abgestimmte Pigmentzubereitungen mit kohlenwasserstoffbasierenden Systemen oder Systemen auf Nitrocellulosebasis verträglich zu machen.

Als Beispiele für Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingefärbt werden können, seien genannt: Lacke, z.B. Bautenlacke, Industrielacke, Fahrzeuglacke, strahlungshärtbare Lacke; Anstrichmittel, sowohl für den Bautenaußen- als auch -innenbereich, z.B. Holzanstrichmittel, Kalkfarben, Leimfarben, Dispersionsfarben; Druckfarben, z.B. Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Toluoltiefdruckfarben, Textildruckfarben, strahlungshärtbare Druckfarben; Tinten, auch Ink-Jet-Tinten; Colorfilter; Baustoffe (üblicherweise wird erst nach trockenem Vermischen von Baustoff und Pigmentgranulat Wasser zugesetzt), z.B. Silikatputzsysteme, Zement, Beton, Mörtel, Gips; Asphalt, Dichtungsmassen; cellulosehaltige Materialien, z.B. Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können; Klebstoffe; filmbildende polymere Schutzkolloide, wie sie beispielsweise in der Pharmaindustrie verwendet werden; kosmetische Artikel; Detergentien.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind auch hervorragend zur Einfärbung von Kunststoffen geeignet. Beispielhaft seien hier folgende Kunststoffklassen und Kunststofftypen genannt:

- abgewandelte Naturstoffe:

Duroplaste, z.B. Casein-Kunststoffe; Thermoplaste, z.B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosemischester und Celluloseether;
- 25 - synthetische Kunststoffe:

Polykondensate: Duroplaste, z.B. Phenolharz, Harnstoffharz, Thioharnstoffharz, Melaminharz, ungesättigtes Polyesterharz, Allylharz, Silicon, Polyimid und Polybenzimidazol;
Thermoplaste, z.B. Polyamid, Polycarbonat, Polyester, Polyphenylenoxid, Polysulfon und Polyvinylacetal;
- 30 Polymerisate: Thermoplaste, z.B. Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten und Poly-4-methyl-1-penten, Ionomere, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril, Polystyrol, Polyacetal, Fluorkunststoffe, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und Poly-p-xylylen sowie Copolymere, wie Ethylen/Vinylacetat-

Copolymere, Styrol/Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere, Polyethylenglykolterephthalat und Polybutylenglykolterephthalat;

Polyaddukte: Duroplaste, z.B. Epoxidharz und vernetzte Polyurethane; Thermoplaste, z.B. lineare Polyurethane und chlorierte Polyether.

- 5 Die Kunststoffe können vorteilhaft unter geringem Energieeintrag, z.B. durch gemeinsames Extrudieren (vorzugsweise mit einem Ein- oder Zweischneckenextruder), Walzen, Kneten oder Mahlen, mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingefärbt werden. Sie können dabei als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen und zu Kunststoffformkörpern, Folien und Fasern verarbeitet werden.
- 10 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich auch bei der Kunststoffeinfärbung durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, vor allem gute koloristische Eigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und Brillanz, und die guten rheologischen Eigenschaften der mit ihnen eingefärbten Kunststoffe, insbesondere niedrige Druckfilterwerte (hohe Filterstandszeiten) und gute Verspinnbarkeit, aus.

15 Beispiele

Herstellung und Prüfung von erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen

- Die Herstellung der Pigmentzubereitungen erfolgte, indem eine Suspension von x g gefinishtem Pigment (A), y g Additiv (B) und gegebenenfalls z g Additiv (C) in 150 g Wasser (bei pH-Werten < 7 durch Zugabe von 25 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 eingestellt) in einer
- 20 Kugelmühle auf einen d_{50} -Wert von < 1 μm gemahlen und dann in einem Laborsprühturm (Mini Spray Dryer B-191, Fa. Büchi; Gaseintrittstemperatur 170°C, Gasaustrittstemperatur 70°C) sprühgetrocknet wurde.

- Die Bestimmung der Farbstärke der Pigmentzubereitungen erfolgte farbmetrisch in der Weißaufhellung (Angabe der Färbeäquivalente FAE, DIN 55986) in einer wasserbasierenden Dispersionsfarbe. Dazu wurde eine Mischung von jeweils 1,25 g Pigmentzubereitung und 50 g eines wasserbasierenden Prüfbinders auf Styrol/Acrylatbasis mit einem Weißpigmentgehalt von 16,4 Gew.-% (TiO_2 , Kronos 2043) (Prüfbinder 00-1067, BASF) in einem 150 ml-Kunststoffbecher mit einem Schnellrührer 3 min bei 1500 U/min homogenisiert. Die erhaltene
- 25 Farbe wurde dann mit einer 100 μm -Spiralraket auf schwarz/weißen Prüfkarton aufgezogen und
- 30 30 min getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeigten dabei den jeweils analogen handelsüblichen wäßrigen Präparationen der Pigmente vergleichbare Farbstärken.

In der folgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen der hergestellten Pigmentzubereitungen aufgeführt. Der Gehalt der Additive (B) und (C) bezieht sich dabei, wenn die Polymere in Lösung eingesetzt wurden, auf das gelöste Polymer selbst. Als Additive (B) und (C) wurden eingesetzt:

- 5 B1: wäßrige Lösung eines Copolymerisats aus 50 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 50 Gew.-% Diisobuten (Feststoffgehalt: 25%; pH-Wert: 10; M_w : 12 000)
- B2: wäßrige Lösung von Polyacrylsäure (Feststoffgehalt: 45%; pH-Wert: 8,5; M_w : 4000)
- B3: wäßrige Lösung eines Copolymerisats aus 70 Gew.-% Methacrylsäure und 30 Gew.-% Acrylsäure (Feststoffgehalt: 25%; pH-Wert: 2; M_w : 20 000)
- 10 B4: wäßrige Lösung eines Copolymerisats aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 30 Gew.-% Maleinsäureanhydrid (Feststoffgehalt: 90%; pH-Wert: 8; M_w : 70 000)
- B5: wäßrige Lösung eines Copolymerisats aus 50 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 50 Gew.-% Isobuten, das mit ethoxyliertem C_{12}/C_{14} -Fettalkohol (7 EO/mol Alkohol) umgesetzt wurde (Feststoffgehalt: 45%; pH-Wert: 7,5; M_w : 3000)
- 15 B6: wäßrige Lösung einer Polymethacrylsäure, die mit Polyethylenglykol (M_n 1000) umgesetzt wurde (Feststoffgehalt: 40%; pH-Wert: 7; M_w : 20 000)
- B7: wäßrige Lösung eines Copolymerisats aus 30 Gew.-% Isobuten und 70 Gew.-% Maleinsäureanhydrid (Feststoffgehalt: 44%; pH-Wert: 7,5; M_w : 4000)
- B8: wäßrige Lösung von Polyacrylsäure (Feststoffgehalt: 45%; pH-Wert: 8; M_w : 1000)
- B9: wäßrige Lösung von Polyacrylsäure (Feststoffgehalt: 45%; pH-Wert: 8; M_w : 30 000)
- 20 B10: wäßrige Lösung eines Copolymerisats aus 50 Gew.-% Styrol und 50 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, das mit Polyethylenglykol (M_n 500) umgesetzt wurde (Feststoffgehalt: 43%; pH-Wert: 8; M_w : 10 000)
- B11: wäßrige Lösung eines Copolymerisats aus 50 mol-% Maleinsäureanhydrid und 50 mol-% Vinylpolyethylenoxid (Feststoffgehalt: 40%; pH-Wert: 7; M_w : 20 000)
- 25 B12: wäßrige Lösung eines Copolymerisats aus 40 mol-% Isobuten, 47 mol-% Maleinsäure und 3 mol-% C_{18} -Olefin (Feststoffgehalt: 25%; pH-Wert: 8; M_w : 10 000)
- C: Blockcopolymerisat auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 12 000

Tabelle

Bsp	Pigment		Additiv		Additiv (C)
	(A)	x g	(B)	y g	z g
1	P.Y. 184	90	B4	10	-
2	P.Y. 184	87,5	B1	12,5	-
3	P.Y. 184	87,5	B2	12,5	-
4	P.Y. 184	85	B3	15	-
5	P.Y. 184	85	B8	15	-
6	P.Y. 184	85	B9	15	-
7	P.Y. 184	85	B5	15	-
8	P.Y. 184	85	B6	15	-
9	P.Y. 184	90	B10	10	-
10	P.Y. 184	85	B10	15	-
11	P.Y. 184	85	B10	7,5	7,5
12	P.Y. 184	80	B10	20	-
13	P.Y. 184	85	B12	15	-
14	P.Y. 184	85	B11	15	-
15	P.Br. 24	90	B4	10	-
16	P.Br. 24	87,5	B1	12,5	-
17	P.Br. 24	87,5	B2	12,5	-
18	P.Br. 24	85	B3	15	-
19	P.Br. 24	85	B8	15	-
20	P.Br. 24	85	B9	15	-
21	P.Br. 24	85	B7	15	-
22	P.Br. 24	85	B5	15	-
23	P.Br. 24	85	B6	15	-
24	P.Br. 24	92,5	B10	7,5	-
25	P.Br. 24	90	B10	10	-
26	P.Br. 24	85	B10	15	-
27	P.Br. 24	85	B10	7,5	7,5
28	P.Br. 24	80	B10	20	-
29	P.Br. 24	85	B12	15	-
30	P.Br. 24	85	B11	15	-
31	P.Y. 42	87,5	B2	12,5	-
32	P.Y. 42	90	B10	10	-
33	P.Y. 42	90	B10	5	5
34	P.Y. 42	85	B10	15	-
35	P.Y. 42	80	B10	20	-
36	P.Y. 42	85	B12	15	-
37	P.Y. 42	85	B11	15	-
38	P.R. 101	87,5	B2	12,5	-
39	P.R. 101	90	B10	10	-
40	P.R. 101	85	B10	15	-

41	P.R. 101	80	B10	20	-
42	P.R. 101	85	B12	15	-
43	P.R. 101	85	B12	7,5	7,5
44	P.R. 101	85	B11	15	-
45	P.Y. 42	70	B2	30	-
46	P.Y. 42	70	B10	30	-
47	P.Y. 42	65	B10	35	-
48	P.Y. 42	70	B11	30	-
49	P.Y. 42	65	B11	35	-
50	P.B. 15:1	75	B10	25	-
51	P.B. 15:1	75	B10	12,5	12,5
52	P.B. 15:3	75	B10	25	-
53	P.B. 15:3	75	B10	12,5	12,5
54	P.R. 112	75	B10	25	-
55	P.R. 112	75	B10	12,5	12,5
56	P.R. 112	75	B1	25	-
57	P.Y. 74	75	B1	25	-

Patentansprüche

1. Feste Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile
 - (A) 60 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments,
 - (B) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen anionischen oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, die zusätzlich keine Säurefunktion enthaltende Vinylmonomere einpolymerisiert enthalten können, der Alkoxylierungsprodukte dieser Homo- und Copolymerisate und der Salze dieser Homo- und Copolymerisate und ihrer Alkoxylierungsprodukte und
 - (C) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern.
2. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1, die in Form von Granulaten mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000 μm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ vorliegen.
3. Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (B) und gegebenenfalls des Additivs (C) enthaltender Suspension einer Naßzerkleinerung unterwirft und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B) und gegebenenfalls (C), trocknet.
4. Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentzubereitungen gemäß Anspruch 1 oder 2 durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Lacke, Anstrichmittel, Druckfarben, Tinten und Beschichtungssysteme einfärbt, die als flüssige Phase Wasser, organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln enthalten.
6. Verfahren zur Einfärbung von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Pigmentzubereitungen gemäß Anspruch 1 oder 2 durch Extrudieren, Walzen, Kneten oder Mahlen in die Kunststoffe einarbeitet.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046251 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 67/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012554

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2003 (11.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 53 804.2 18. November 2002 (18.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REISACHER, HansUlrich** [DE/DE]; Rietburgstr.11, 67133 Maxdorf (DE). **KLOPP, Ingo** [DE/DE]; Lindenweg 18, 67256 Weisenheim (DE). **HÜFFER, Stephan** [DE/DE]; Bauernwiesenstr 21, 67063 Ludwigshafen (DE). **KLÜGLEIN, Matthias** [DE/DE]; Ellerstadter Strasse 81, 67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESellschaft**; 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 29. Juli 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **SOLID PIGMENT PREPARATIONS CONTAINING WATER-SOLUBLE ANIONIC SURFACE-ACTIVE ADDITIVES THAT COMPRISE CARBOXYLATE GROUPS**

(54) Bezeichnung: **FESTE PIGMENTZUBEREITUNGEN, ENTHALTEND WASSERLÖSLICHE ANIONISCHE CARBOXYLATGRUPPENHALTIGE OBERFLÄCHENAKTIVE ADDITIVE**

(57) Abstract: Disclosed are solid pigment preparations containing (A) 60 to 95 per weight of at least one pigment, (B) 5 to 40 percent by weight of at least one water-soluble anionic surface-active additive from the group of the homopolymers and copolymers of ethylenically unsaturated monocarboxylic acids and/or ethylenically unsaturated dicarboxylic acids which can additionally contain monopolymerized vinyl monomers having no acid function, the alkoxylation products of said homopolymers and copolymers, and the salts of said homopolymers and copolymers and the alkoxylation products thereof, and (C) 0 to 20 percent by weight of at least one nonionic surface-active polyether-based additive as essential components. Also disclosed are a method for the production thereof and methods for dyeing macromolecular organic and inorganic materials.

(57) Zusammenfassung: Feste Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile (A) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments, (B) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen anionischen oberflächenaktiven Additivs aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, die zusätzlich keine Säurefunktion enthaltende Vinylmonomere einpolymerisiert enthalten können, der Alkoxylierungsprodukte dieser Homo- und Copolymerisate und der Salze dieser Homo- und Copolymerisate und ihrer Alkoxylierungsprodukte und (C) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und Verfahren zu ihrer Herstellung und zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

WO 2004/046251 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 947 287 A (BELDE HORST ET AL) 30 March 1976 (1976-03-30) claim 1	1-6
A	DE 199 05 269 A (BAYER AG) 10 August 2000 (2000-08-10) cited in the application claim 1	1-6
A	DE 39 14 384 A (BASF AG) 31 October 1990 (1990-10-31) cited in the application claim 1	1-6
A	EP 0 256 427 A (HOECHST AG) 24 February 1988 (1988-02-24) cited in the application claim 1	1-6
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2004

Date of mailing of the international search report

11/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bakboord, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12554

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 103 173 A (BAYER AG) 30 May 2001 (2001-05-30) cited in the application claim 1 ---	1-6
A,P	US 6 569 231 B1 (KARL ALFONS ET AL) 27 May 2003 (2003-05-27) claim 1 ---	1-6
P,A	WO 03/066743 A (GONZALEZ GOMEZ JUAN ANTONIO ; BASF AG (DE); REISACHER HANSULRICH (D) 14 August 2003 (2003-08-14) claim 1 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12554

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3947287	A	30-03-1976	DE 2156603 A1	24-05-1973
			DE 2236906 A1	07-02-1974
			AU 471230 B2	15-04-1976
			AU 4853472 A	09-05-1974
			CH 565849 A5	29-08-1975
			DK 144601 B	13-04-1982
			FR 2160507 A1	29-06-1973
			GB 1402124 A	13-08-1975
			IT 973539 B	10-06-1974
			JP 48059133 A	18-08-1973
			US 3841888 A	15-10-1974
DE 19905269	A	10-08-2000	DE 19905269 A1	10-08-2000
			AU 2545200 A	29-08-2000
			CZ 20012879 A3	17-10-2001
			DE 10080291 D2	24-01-2002
			WO 0047681 A1	17-08-2000
			GB 2363127 A ,B	12-12-2001
			GB 2385594 A ,B	27-08-2003
			US 6596073 B1	22-07-2003
DE 3914384	A	31-10-1990	DE 3914384 A1	31-10-1990
			CA 2013679 A1	29-10-1990
			DE 59010528 D1	14-11-1996
			DK 395988 T3	18-11-1996
			EP 0395988 A2	07-11-1990
			ES 2092479 T3	01-12-1996
			JP 2305861 A	19-12-1990
			JP 2924975 B2	26-07-1999
			US 5324354 A	28-06-1994
EP 0256427	A	24-02-1988	DE 3627023 A1	11-02-1988
			DE 3783969 D1	18-03-1993
			EP 0256427 A2	24-02-1988
			JP 2804935 B2	30-09-1998
			JP 63051934 A	05-03-1988
			US 4986851 A	22-01-1991
EP 1103173	A	30-05-2001	DE 19954401 A1	06-12-2001
			CA 2325333 A1	12-05-2001
			CN 1296040 A	23-05-2001
			EP 1103173 A1	30-05-2001
			JP 2001187846 A	10-07-2001
			US 6646023 B1	11-11-2003
US 6569231	B1	27-05-2003	DE 19950043 A1	12-07-2001
			CA 2323303 A1	16-04-2001
			EP 1092756 A2	18-04-2001
			JP 2001152072 A	05-06-2001
WO 03066743	A	14-08-2003	DE 10204583 A1	07-08-2003
			DE 10228199 A1	22-01-2004
			WO 03066743 A1	14-08-2003

PCT/EP 03/12554

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 947 287 A (BELDE HORST ET AL) 30. März 1976 (1976-03-30) Anspruch 1 ----	1-6
A	DE 199 05 269 A (BAYER AG) 10. August 2000 (2000-08-10) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ----	1-6
A	DE 39 14 384 A (BASF AG) 31. Oktober 1990 (1990-10-31) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ----	1-6
A	EP 0 256 427 A (HOECHST AG) 24. Februar 1988 (1988-02-24) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ----	1-6

-/-

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

 Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A*** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

- "O"** Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

- "P"** Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**

- Y** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2004

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

11/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bakboord, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12554

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 103 173 A (BAYER AG) 30. Mai 2001 (2001-05-30) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-6
A,P	US 6 569 231 B1 (KARL ALFONS ET AL) 27. Mai 2003 (2003-05-27) Anspruch 1 -----	1-6
P,A	WO 03/066743 A (GONZALEZ GOMEZ JUAN ANTONIO ; BASF AG (DE); REISACHER HANSULRICH (D) 14. August 2003 (2003-08-14) Anspruch 1 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12554

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3947287	A	30-03-1976	DE 2156603 A1	24-05-1973
			DE 2236906 A1	07-02-1974
			AU 471230 B2	15-04-1976
			AU 4853472 A	09-05-1974
			CH 565849 A5	29-08-1975
			DK 144601 B	13-04-1982
			FR 2160507 A1	29-06-1973
			GB 1402124 A	13-08-1975
			IT 973539 B	10-06-1974
			JP 48059133 A	18-08-1973
			US 3841888 A	15-10-1974
DE 19905269	A	10-08-2000	DE 19905269 A1	10-08-2000
			AU 2545200 A	29-08-2000
			CZ 20012879 A3	17-10-2001
			DE 10080291 D2	24-01-2002
			WO 0047681 A1	17-08-2000
			GB 2363127 A ,B	12-12-2001
			GB 2385594 A ,B	27-08-2003
			US 6596073 B1	22-07-2003
DE 3914384	A	31-10-1990	DE 3914384 A1	31-10-1990
			CA 2013679 A1	29-10-1990
			DE 59010528 D1	14-11-1996
			DK 395988 T3	18-11-1996
			EP 0395988 A2	07-11-1990
			ES 2092479 T3	01-12-1996
			JP 2305861 A	19-12-1990
			JP 2924975 B2	26-07-1999
			US 5324354 A	28-06-1994
EP 0256427	A	24-02-1988	DE 3627023 A1	11-02-1988
			DE 3783969 D1	18-03-1993
			EP 0256427 A2	24-02-1988
			JP 2804935 B2	30-09-1998
			JP 63051934 A	05-03-1988
			US 4986851 A	22-01-1991
EP 1103173	A	30-05-2001	DE 19954401 A1	06-12-2001
			CA 2325333 A1	12-05-2001
			CN 1296040 A	23-05-2001
			EP 1103173 A1	30-05-2001
			JP 2001187846 A	10-07-2001
			US 6646023 B1	11-11-2003
US 6569231	B1	27-05-2003	DE 19950043 A1	12-07-2001
			CA 2323303 A1	16-04-2001
			EP 1092756 A2	18-04-2001
			JP 2001152072 A	05-06-2001
WO 03066743	A	14-08-2003	DE 10204583 A1	07-08-2003
			DE 10228199 A1	22-01-2004
			WO 03066743 A1	14-08-2003